

有机大分子抑制剂在多金属硫化矿浮选分离中的应用

熊伟^{1,2,3}, 张行荣^{1,2,3*}, 路亮^{1,2,3}, 郑永兴⁴, 王逸帆^{1,2,3}, 朱阳戈^{1,2,3}

1. 矿冶科技集团有限公司 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628;
2. 矿冶科技集团有限公司 中国-南非矿产资源开发利用联合研究中心, 北京 102628;
3. 矿冶科技集团有限公司 中国-南非矿产资源可持续开发利用“一带一路”联合实验室, 北京 102628;
4. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD923⁺.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)02-0065-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.02.010

摘要 从天然高分子和合成高分子两大类化合物出发, 总结归纳了有机大分子抑制剂在多金属硫化矿浮选分离中的应用进展, 阐述了有机大分子抑制剂在矿物表面的作用机制及其抑制机理, 并结合应用实例综述了天然大分子抑制剂和合成大分子抑制剂在多金属硫化矿分离中的抑制效果及应用现状, 预测了有机大分子抑制剂的未来发展方向。

关键词 大分子; 抑制剂; 多金属硫化矿; 浮选; 分离; 铜铅分离; 黄铁矿; 滑石

引言

随着国民经济的不断发展, 矿产资源的持续高位开采与利用, 易分选的硫化矿资源已逐渐消耗殆尽, 取而代之的是待开发的难选贫矿资源。而国内硫化矿资源多以复杂多金属矿为主, 分选难度和处理成本通常都较国外同类资源更高, 这直接导致我国同类矿产品竞争力弱, 甚至某些重要金属资源主要依赖进口。重要金属资源的进口依赖性极大程度地增加了我国经济发展的不确定性及风险性。因此提高国内多金属硫化矿资源的综合利用程度在国际贸易保护主义抬头的今天显得尤为重要。浮选作为矿物分离的重要方式之一, 过程中涉及捕收剂、起泡剂和调整剂等不同浮选药剂间的协同作用。通常为了达到“提质降杂”的目的, 浮选过程中抑制剂的应用成为高效浮选分离的重要技术手段之一。

硫化矿浮选分离抑制剂大致可以分为无机抑制剂和有机抑制剂两大类。无机抑制剂通常抑制能力强、选择性能佳, 但也普遍存在药剂用量大、环境污染严重等问题。相较于无机抑制剂, 有机抑制剂则通常具备

来源广泛、种类多样等优势, 并且有机抑制剂通常结构更为复杂, 然且具备一个或多个可供改性的活性位点, 可根据特定矿物分离体系进行灵活的分子结构设计, 因此, 有机抑制剂具有更强的选择性和适应性。而在有机抑制剂分子结构中, 按其分子量大小通常可以将其分为小分子有机抑制剂和大分子有机抑制剂(一般分子量 10 000 以上可称为大分子化合物^[1]); 大分子有机抑制剂由于其亲固基团及亲水基团更多, 相应的抑制能力也更强, 而成为近些年矿物加工领域研究的热点之一。本文主要通过对抑制剂作用机理的阐述并结合相关应用实例, 综述了近些年来有关大分子有机抑制剂在硫化矿浮选分离中的应用。本文按照抑制剂的来源不同, 分别从天然大分子抑制剂和合成大分子抑制剂两个方面进行阐述。

1 天然大分子有机抑制剂

天然大分子有机抑制剂由于其来源广泛、价格低廉、环境友好、资源可再生和抑制能力突出而备受科研人员青睐。天然大分子有机抑制剂主要包括多糖类(如淀粉、糊精、瓜尔胶和纤维素等)、单宁类、木质素

收稿日期: 2021-03-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51974030); 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室开放课题基金项目(CNMRCUKF2102)

作者简介: 熊伟(1989-), 男, 四川遂宁人, 博士, 工程师, 主要从事选矿药剂研究及利用, E-mail: xiongwei2020@bgrimm.com。

通信作者: 张行荣(1984-), 男, 山东济南人, 博士, 正高级工程师, 主要从事选矿药剂研究及利用, E-mail: zhxr1984@126.com。

类和腐殖酸类等。同时为了解决天然大分子抑制剂选择性差和水溶性不足等缺点,也出现了一些在天然大分子结构基础上改性的产品,如羧甲基纤维素(CMC)、改性瓜尔胶和改性淀粉等抑制剂。

1.1 天然大分子抑制剂

1.1.1 多糖类抑制剂

多糖是一类由单糖分子聚合而成的高分子碳水化合物,其广泛存在于自然界中,按其组成单糖种类可以分为均多糖(由同一种单糖缩合而成,如淀粉、纤维素和糖原等)和杂多糖(由两种或以上单糖缩合而成,如透明质酸和半纤维素等)两大类^[2]。多糖类抑制剂的作用机理通常是通过结构中含有的 -O- 及 -OH 等基团,通过氢键和范德华力等分子间作用力吸附在矿物表面上,利用多糖分子结构中含有的多个羟基增加矿物表面的亲水性能,亦或是通过与吸附在矿物表面的捕收剂等浮选药剂相结合或作用,通过多糖类抑制剂的大分子结构屏蔽捕收剂,从而实现对其的抑制^[3]。目前应用较多的多糖类抑制剂主要包括淀粉、瓜尔胶和糊精等。

a. 淀粉

淀粉是由 α -D-吡喃葡萄糖分子通过 1,4-糖苷键或 1,6-糖苷键首尾相连而成的多糖结构天然大分子,分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。淀粉具有原料可再生、绿色环保、价格低廉和易于改性等优点而广泛应用于食品和医药等多个工业领域^[4-7]。在矿物加工领域主要用作絮凝剂和抑制剂^[8],作为抑制剂多用作赤铁矿抑制剂,在硫化矿浮选中应用研究不多。淀粉可以通过结构中的羟基与矿物表面作用而吸附在矿物表面上,并通过氢键与水分子作用形成亲水层,以增加矿粒表面的亲水性;也可以通过与吸附在矿物表面上的捕收剂等浮选药剂作用,而吸附在矿物表面,以降低矿物表面疏水性而实现其抑制作用^[9-10]。淀粉的抑制作用与其结构、来源和分子量等多个因素密切相关。Zhou 等人^[11]以淀粉作为黄铁矿抑制剂,用于亚烟煤和次烟煤的脱硫过程,得到了含量及回收率均高于 95% 的黄铁矿精矿。但是天然淀粉结构中只存在羟基一种活性基团,与矿物作用的选择性差,且还存在溶解性不好、药剂用量大和选别产品难处理等问题。为解决上述问题,现今越来越多关于改性淀粉在矿物加工领域的研究报道,如磷酸酯淀粉、氧化淀粉等,但其通常多用作赤铁矿等氧化矿的浮选抑制剂^[6]。

b. 瓜尔胶

瓜尔胶结构如图 1 所示,属于非离子类多糖结构,依产地的不同其分子量通常分布在 10 万到 200 万之

间;瓜尔胶的主链结构通过 β -1,4-糖苷键连接甘露糖而成,支链结构则由半乳糖通过 α -1,6-糖苷键连接而得。瓜尔胶的优势在于其来源广泛和水溶性好;瓜尔胶主要通过分子中含有的羟基基团,以氢键作用或者与矿物表面的金属氢氧化物相作用等多种方式与矿物结合,以增加矿物表面的亲水性,从而实现其抑制作用^[12]。

Bicak 等人^[13]研究表明,天然瓜尔胶对黄铁矿具有强烈的抑制作用,并且该抑制作用与瓜尔胶的分子量和矿浆中的钙离子无关,只与矿浆 pH 相关。作者通过软硬酸碱理论进行了解释,认为在酸性条件下,瓜尔胶通过氢键吸附在黄铁矿表面上,而在碱性条件下则通过与黄铁矿表面上的羟基化金属质点相互作用而吸附在其表面上。

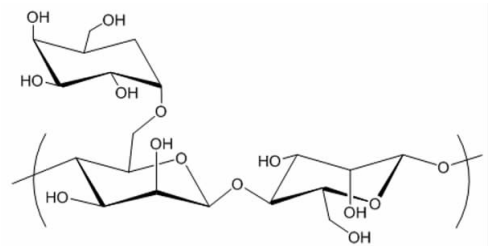


图 1 瓜尔胶化学结构

Fig. 1 Chemical structure of guar gum

Laskowski^[14]研究同样证明羟基化金属质点在瓜尔胶抑制过程中的重要性。邱仙辉等人^[15]通过对浮选过程中加药顺序的调整,也间接证明了羟基化金属质点的重要作用。其研究表明,捕收剂乙基黄药与瓜尔胶的加药顺序对其抑制作用影响十分巨大;当乙基黄药先于瓜尔胶加入到浮选体系中时,由于矿物表面的活性金属质点被捕收剂占据,瓜尔胶便无法在矿物表面吸附,难以起到抑制作用;但当瓜尔胶先于捕收剂加到矿浆中时,则可以优先吸附于矿物表面,即便后续乙基黄药可以共吸附在矿物表面,也由于瓜尔胶分子量大、亲水基团多而掩盖其疏水作用。该研究还得出瓜尔胶对黄铁矿的抑制作用最强,其次是黄铜矿,最后是方铅矿,并且随着矿浆 pH 的升高抑制能力也增强的结论。

Tan Xin 等人^[16]对于阳离子化瓜尔胶的研究表明,当阳离子化瓜尔胶加入时,瓜尔胶抑制剂对方铅矿影响不大,却可以选择性地与闪锌矿作用,从而实现对方铅矿的抑制。郭蔚^[17]等人将瓜尔胶作为黄铁矿抑制剂应用于含硫精矿的分离过程,在铜回收率 82.13% 的情况下,可将给矿铜品位从 15.58% 提高至 21.67%。然而关于瓜尔胶的应用多以原粉为主,关于改性瓜尔胶在矿物加工过程中的研究及应用报道较少。

刺槐豆胶与瓜尔胶同属胶类高分子抑制剂,并且在矿物加工工业中的应用研究也较多。陈渊淦等人^[18]研究了不同胶类大分子在黄铜矿浮选过程中对滑石的抑制作用。试验结果表明,刺槐豆胶可以通过疏水作用与滑石表面结合,并且刺槐豆胶的抑制作用强于瓜尔胶、黄原胶和果胶等,刺槐豆胶在抑制滑石的同时对黄铜矿影响较小,不会影响黄铜矿回收率。冯博等人^[19]的研究发现,刺槐豆胶本身的选择性并不足以有效分离闪锌矿和方铅矿,但是在氧化剂高锰酸钾的加入下却可以实现闪锌矿与方铅矿的有效分离,这是由于高锰酸钾氧化闪锌矿表面,进而促进刺槐豆胶在闪锌矿表面上的吸附,强化对闪锌矿的抑制作用。郭蔚等人^[17]研究证明,刺槐豆胶是一类优良的铜硫分离抑制剂,其研究表明,刺槐豆胶通过化学作用吸附于黄铜矿表面,通过物理作用吸附于黄铁矿表面。在矿浆 pH 7 的条件下,可从铜品位 15.58% 给矿中获得铜品位 21.67%、回收率 82.13% 的铜精矿。

除瓜尔胶外,同属于半乳甘露聚糖类的田菁胶、葫芦巴胶和果胶等也有相应地在矿物加工领域中的应用报道,一般都用作脉石矿物的抑制剂,但这方面的研究较少,而且该类生物质资源产量不高,限制了其工业化应用,在此不再细述。

c. 糊精

糊精是淀粉的水解产物,其分子量较淀粉更低,溶解性能也更好,通常用作黄铁矿的抑制剂。研究表明,当矿浆 pH 大于 4 时,糊精可以吸附在氧化后的黄铁矿表面氢氧化物质点上起到抑制作用,并且该抑制作用并非通过竞争性吸附降低捕收剂黄药在黄铁矿表面的吸附,而是通过糊精本身的强亲水作用掩盖黄药和双黄药等的捕收作用而实现^[20]。Drzymala 等^[21]用土豆淀粉经热裂解制备糊精抑制剂,并将其应用于某铜铅混合精矿分离浮选过程,当糊精加入量 2 500 g/t、乙基黄药 50 g/t、起泡剂 50 g/t 时,可得到铜含量 38.1%、回收率 77% 的铜精矿以及铅含量 7.3%、回收率 83% 的铅精矿。Braga 等人^[22]将糊精应用于钼精矿的提钼降杂过程中,在糊精用量 100 g/t 时,可得到钼品位 93.4%、回收率 95% 的钼精矿产品。周济等人^[23]将糊精应用于低阶煤反浮选脱硫工艺过程,试验结果显示,使用糊精可以得到合格的精煤,实现反浮选脱硫的目的。李国栋^[24]则将糊精作为铅抑制剂应用于铅锌混合精矿的浮选分离,当混合精矿铅品位 18.15% 和锌品位 27.23% 时,获得的锌精矿铅品位降至 4.47%,锌品位提高至 42.26%,其回收率达到 71.89%。

d. 其他多糖类

葡甘聚糖(或称葡甘露聚糖、魔芋胶和魔芋葡甘露聚糖)是葡萄糖单元和甘露糖残基通过 β -1,4-糖苷

键聚合而成的高分子杂多糖,其水溶性较其它多糖大分子更好,因此抑制作用也比淀粉、糊精和瓜尔胶类更强。Liu^[25]等人将葡甘聚糖应用于铜硫分选过程中,试验表明,葡甘聚糖可以选择性地抑制黄铁矿,当葡甘聚糖加入量为 10 mg/L 时,黄铁矿的回收率仅为 2.11%,此时黄铜矿回收率为 92.06%。XPS 测试证明,葡甘聚糖主要通过氢键等分子间作用力物理吸附于黄铁矿表面而起到抑制作用。

海藻酸类化合物也是一类具有潜在应用价值的天然生物质资源,Chen 等人^[26]将海藻酸应用于黄铜矿与方铅矿的分离过程中,人工混合矿分离试验结果表明,在海藻酸的作用下,可将原矿铜品位由 8.29% 提高至 23.68%,并保持 81.52% 的较高回收率。接触角、吸附试验和红外光谱等测试均表明,海藻酸可以选择性地通过化学键与方铅矿稳定结合,却只能通过物理吸附的方式吸附于黄铜矿表面。与瓜尔胶的对比试验证明,海藻酸类化合物对方铅矿的抑制作用更强,是一类更具潜力的铜铅分离抑制剂。

1.1.2 单宁类

通常是指单宁酸类化合物,也称之为鞣酸,其分子结构中含有四个极性的酚羟基,可以通过分子中的酚羟基与金属离子通过静电或络合等作用吸附在矿物表面上,起到抑制作用^[27]。邱仙辉等人^[28]研究表明,鞣酸可以应用在铜铅混合精矿的浮选分离过程,鞣酸通过结构中的酚羟基与方铅矿结合,而与黄铜矿的作用较弱,可以实现选择性地抑铅浮铜;在给矿铜品位为 2.03% 时,获得铜品位 23.77% 和回收率 55.86% 的铜精矿。

无机类抑制剂通常需要在碱性条件下发挥抑制作用,而单宁化合物的优势在于其在酸性及碱性条件下均可起到抑制作用^[29]。Liu^[30]等人将单宁用做黄铁矿抑制剂应用于铜硫分离过程中,在实验室条件下获得了较理想的浮选指标。Sarquis 等人^[31]将单宁作为选择性抑制剂用于硫化矿的优先浮选中,并详细考察了单宁用量、矿浆 pH 等条件对其抑制性能的影响,试验结果表明,单宁可以作为黄铁矿选择性抑制剂应用于铜硫分离过程中,以替代无机类抑制剂。

1.1.3 腐殖酸类

腐殖酸是一类经微生物作用及一系列复杂物理化学过程所形成的具有高分子结构并带有胶体特性的多官能团无定型有机物质。腐殖酸组成复杂,且分子结构不确定,可以确定腐殖酸结构中含有芳环和酯环等,并且在环上连有大量羧基、羟基、羰基、醚基以及甲氧基等多种官能团^[32-33]。腐殖酸可以通过吸附以及

与矿物表面金属离子络合而结合在矿物表面上,并通过分子中的羧基和羟基等亲水性基团与水分子作用,形成亲水层而对矿物产生抑制作用。Liu 等人^[34]将腐殖酸应用于铜铅分离浮选过程中,吸附量和红外测试表明,腐殖酸在新鲜的方铅矿表面吸附能力较弱,但当矿物氧化后腐殖酸则可以通过与其表面上的硫酸铅化学结合吸附于方铅矿表面上,而发挥抑制作用。闭路试验可以得到铜品位 30.47%、回收率 89.16% 的铜精矿,以及铅品位 50.34%、回收率 98.42% 的铅精矿,且同等条件下抑制效果优于重铬酸钾。Liu Qi 等人^[35]在研究辉钼矿与滑石的分离中发现,腐殖酸在 pH 3 ~ 11 的较宽范围内能够强烈抑制辉钼矿,但却只在强酸性 (pH 3) 条件下才对滑石起作用。药剂平衡吸附试验表明,腐殖酸在辉钼矿表面的吸附远大于在滑石表面,并且红外光谱、AFM(原子力显微镜)等测试均证明,腐殖酸会优先吸附在辉钼矿表面上,可以用作辉钼矿与滑石分离浮选的抑制剂。Qin Wenqing 等人^[36]利用石灰和腐殖酸组合用药抑制黄铁矿以浮选闪锌矿,实际矿石试验结果表明,在石灰加入量 850 g/t、腐殖酸加入量 30 g/t、矿浆 pH 11.5 的药剂制度下,得到了锌含量 46.01%、回收率 90.11% 的锌精矿。FT-IR、XPS 和接触角等测试结果表明,在石灰加入后,矿浆中的含钙组分(主要是 Ca^{2+} 和 $\text{Ca}(\text{OH})^+$) 会促进腐殖酸在黄铁矿表面上的化学吸附,而与闪锌矿只能通过弱的相互作用而结合,因此在黄铁矿表面吸附量更大,从而起到选择性抑制的效果。

1.2 改性天然大分子

天然大分子抑制剂通常存在结构复杂、抑制作用强、来源广泛和绿色环保等优势,但同样也存在选择性差和水溶性不好等缺点。为了解决这些应用问题,通常在天然大分子结构中进一步通过化学改性的手段引入某些极性基团或水溶性基团,增加其水溶性以及与矿物作用的选择性,以适应矿物加工过程特定的功能需求,满足日常生产所需。常见的化学改性手段主要包括羧甲基化和磺酸化等改性方法。

1.2.1 羧甲基化改性产物

由于羧甲基化改性简便、工艺成熟,现已发展为生物质资源最常用的改性方式之一。通常可以通过多糖类改性底物在温和条件下与氯乙酸等改性试剂反应而制得^[37-38],羧甲基化改性可以引入极性更强的羧基,一方面可以增强与矿物表面金属离子的作用,另一方面也可以增加产物的水溶性,增强其抑制能力。

羧甲基纤维素(CMC)是应用最广泛、技术也最成熟的改性生物质之一,在矿物加工中通常用作滑石等

易浮脉石与硫化矿物分离过程中滑石的抑制剂。CMC 对滑石的抑制作用主要通过分子结构中的羟基与滑石表面形成氢键以及与钙离子形成化学键而吸附在滑石表面上,通过数量众多的羟基和羧基等亲水基团增加滑石亲水性,从而增大滑石与目的硫化矿物的疏水性差别^[39]。通常 CMC 对滑石的抑制作用与分子本身结构、取代度和分子量等因素密切相关,并且对浮选环境也比较敏感,但是却与 CMC 加入量关系不大,这可能是由于 CMC 吸附于滑石表面后,会在矿物表面上形成负电层,由于静电斥力作用,会影响后续 CMC 等负电荷药剂进一步吸附^[40-41]。齐超等人^[42]研究表明,CMC 分子量越大对滑石抑制效果越好,而取代度的增加则会降低其抑制作用,并且不同来源的纤维素原料也会由于分子结晶度等的差异造成取代均匀程度不同,使得抑制效果也不一致。罗春华等人^[43]以 CMC 为滑石抑制剂,经“一次粗选两次精选两次扫选”流程浮选铜镍硫化矿,可从铜镍品位分别为 0.14% 和 0.63% 的原矿,得到铜镍品位分别为 1.18% 和 5.94%,回收率分别为 82.23% 和 79.93% 的精矿。李长斌等人^[44]则将 CMC 用于滑石与黄铁矿的浮选分离,试验结果表明,在铜离子加入后,CMC 可以选择性抑制滑石,浮选精矿中黄铁矿回收率为 90.8%,同时滑石回收率由 57.07% 降至 8.99%。

此外,CMC 对方铅矿的抑制作用也十分显著,CMC 对方铅矿的抑制与其分子结构紧密相关^[45]。研究表明,CMC 与方铅矿主要依靠方铅矿表面的羟基铅和 CMC 结构中羧基间的静电吸附,以及与矿物表面上的 HPbO_2^- 间所形成的氢键而产生吸附作用,并在矿物表面形成水化层,从而降低方铅矿的可浮性^[46]。印万忠等人^[47]将 CMC 用于铜铅混合精矿分离浮选过程中,将其与硫酸铝复配使用,经一次粗选便可获得铜品位 22.49%、回收率 77.29% 的铜精矿和铅品位 41.38%、回收率 95.01% 的铅精矿。

羧甲基化瓜尔胶目前在国内外主要用于石油和日化等行业,但随着绿色环保和可持续发展理念的深入,瓜尔胶类抑制剂也越来越多的受到矿物加工工作者的青睐^[48-49]。罗彤彤等人^[50-51]利用氯乙酸改性瓜尔胶,制得羧甲基化瓜尔胶抑制剂,作为滑石抑制剂应用于某铜矿的浮选过程,浮选试验证明,瓜尔胶的分子量和取代度均会不同程度的影响浮选结果。

此外也有包括羧甲基壳聚糖^[52]和羧甲基糊精^[53]等在内的一些多糖类衍生物在矿物加工领域的研究报道,但相关研究仍有待进一步深入。

1.2.2 木质素磺酸盐聚合物类

木质素属于天然可再生的高分子有机物,通常通

过亚硫酸盐法制浆改性而得到木质素磺酸盐类聚合物^[54-55],其基本分子单元结构如图 2 所示。改性后的木质素磺酸盐分子中含有更多的羟基、羧基和磺酸基等亲水基团,同时分子交联度也有所增加,其抑制作用因此也较木质素更强^[57]。

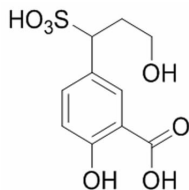


图 2 改性木质素磺酸盐化学结构^[55]
Fig. 2 Chemical structure of modified lignosulfonates

Mu 等人^[58]研究了改性木质素磺酸盐对黄铁矿的抑制作用,研究表明,木质素磺酸盐通过在黄铁矿表面上的吸附使得黄铁矿表面钝化,从而阻碍黄药在黄铁矿表面上的氧化,以及减缓表面电化学氧化等反应的进行,使黄铁矿得以被抑制。同时,Mu 等人^[59]发现,在黄铁矿被铜离子活化后,木质素磺酸盐与亚铜离子形成的螯合或络合物比黄药与亚铜离子形成的络合物更加稳定,因此木质素磺酸盐可以优先与黄铁矿结合。Liu 等人^[60]的研究则证实,木质素磺酸盐在较宽 pH 范围内对黄铁矿的抑制作用均较强,而对黄铜矿却几乎没有影响。人工混合矿分离试验中,浮选可以得到铜品位 24.73%、回收率 80.36% 的铜精矿。

从以上分析可以看出,在硫化矿浮选分离中,现有的天然大分子化合物抑制剂仍然占据主导地位,可用于铜铅分离、铜硫分离、铜钼分离和铅锌分离,以及抑制硫化矿中易浮脉石矿物(如滑石)等,但是作为应用最广的淀粉却在硫化矿浮选分离中的应用较少;此外,还发现现有天然大分子的化学改性产物在硫化矿浮选分离中的应用案例也较少,其中应用最多的也仅限于羧甲基纤维素和木素磺酸盐等,这也说明现有天然大分子化合物具有潜在的研究价值和应用前景。

2 合成类大分子抑制剂

合成类大分子抑制剂的抑制机理与天然类抑制剂抑制机理大致相同,基本可以分为两类^[61-62]:一是吸附于矿物表面上,在矿物表面形成亲水性膜,降低矿物的疏水性;二是与捕收剂在矿物表面产生竞争性吸附,从而降低并弱化捕收剂的作用。相较于天然大分子抑制剂,合成类大分子抑制剂的优势在于,可以根据需要精细化设计合成抑制剂的化学结构,分子中可以包含更多的极性基团和水溶性基团,其选择性更好,抑制作用更强,用量也更少。关于合成类大分子的研究比较

早,但至今研究较为深入的也多集中于聚丙烯酰胺类大分子聚合物,也有部分类似聚丙烯酸的聚多羧酸类聚合物的研究报道。

2.1 聚丙烯酰胺类

聚丙烯酰胺(PAM)的化学结构式如图 3 所示,由于其中的酰胺基团可与水分子形成氢键,所以聚丙烯酰胺聚合物的水溶性一般较好,当 PAM 吸附于矿物表面时可以在其表面上形成亲水层从而起到抑制作用。分子量较大的聚丙烯酰胺分子间或者分子内还会形成网状交联结构,因此也可作为絮凝剂应用于选矿或水处理等方面^[63]。

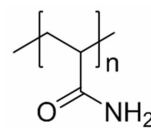


图 3 聚丙烯酰胺(PAM)结构式
Fig. 3 Polyacrylamide (PAM) structural formula

美国氰特公司最早于 1956 年披露了聚丙烯腈水解物(主要为聚丙烯酰胺)作为锌抑制剂在铅锌矿浮选中的应用^[64],在浮选铅锌含量分别为 3.7% 和 6.0% 的铅锌矿石时,可得到铅含量 31.41%、回收率 98.5% 的铅精矿和锌含量 39.79%、回收率 90.4% 的锌精矿。同等条件下的浮选指标高于氰化物,这表明聚丙烯酰胺是一类性能优良的硫化矿物抑制剂。

Boulton A 等人^[65]在被铜离子活化的闪锌矿和黄铁矿浮选分离过程中发现,低分子量的聚丙烯酰胺可以选择性地作用于黄铁矿,而对闪锌矿的抑制作用较弱。研究结果表明,不同基团取代聚丙烯酰胺抑制作用强弱顺序为:羟基 > 羧基 > 硫脲基 > 磺酸基。

Liu Qi 等人^[66]将分子量较大的 PAM ($M_w = 5 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6$ g/mol)应用于铜铅浮选分离过程中,吸附试验表明,PAM 通过氢键吸附于方铅矿表面上,通过氢键以及与黄铜矿表面铜离子络合而吸附于黄铜矿表面上,但是 PAM 与方铅矿所形成的氢键或随着黄药的加入而被破坏,因此可以实现选择性地抑铜浮铅。

Zhang 等人^[67]利用盐酸羟胺改性聚丙烯酰胺 ($M_w = 2.5 \times 10^6$ g/mol)制备得到异羟甲基化聚丙烯酰胺(HPAM),并将其用作黄铁矿抑制剂。试验表明,HPAM 对黄铁矿的抑制作用明显强于 PAM,并且其抑制作用随着矿浆 pH 升高而增强。接触角、Zeta 电位、吸附量测试和 FT-IR 等测试结果表明,二者之间存在强烈的化学作用,可以用作黄铁矿的抑制剂。

Zhang 等人^[68]利用丙烯酰胺和 N-烯丙基硫脲为单体,采用溶剂法聚合制备了分子量 1.66×10^4 g/mol

的聚丙烯酰胺-烯丙基硫脲(PAM-ATU),并研究了其对铜铅钼等硫化矿的抑制作用。浮选试验结果证实,PAM-ATU 可以根据矿浆 pH 以及用量来选择性地抑制方铅矿或黄铜矿。当 pH 8~9 时,当 PAM-ATU 用量为 1 mg/L 时,对方铅矿的抑制效率可以达到 90% 以上,而对黄铜矿抑制作用几乎可以忽略;此时的 FT-IR 和 XPS 光谱表明,PAM-ATU 可通过分子中的 S 与矿物表面的铅活性位点化学结合而吸附在方铅矿表面上,进而阻碍捕收剂的吸附,实现对方铅矿地选择性抑制。PAM-ATU 对方铅矿的强烈抑制作用还可以应用于钼铅浮选分离中^[69],也取得了较好的分离效果。

而当矿浆 pH 升至 10 以上时,PAM-ATU 对黄铜矿的抑制作用显著加强,此时可用于铜钼分离过程^[70]。FT-IR 和 XPS 测试证明,PAM-ATU 对黄铜矿的选择性抑制作用主要是由于结构中 S 和 N 原子与黄铜矿表面的 Cu 活性位点通过化学结合而吸附在黄铜矿表面上,而与辉钼矿只能通过弱的物理吸附而吸附于辉钼矿表面上。当 pH 10.5 时,可以获得钼品位 58.9%、回收率 78.2% 的钼精矿(含铜仅 1.68%);当 PAM-ATU 用量 150 g/L 时,经一次粗选,可得到钼回收率大于 80%、同时铜抑制率大于 80% 的浮选结果。在同等条件下与巯基乙酸钠小分子抑制剂对比结果表明,该低分子量的 PAM-ATU 聚合物抑制效果要明显优于巯基乙酸钠,且用量更低。

2.2 聚多羧酸类

聚多羧酸类大分子化合物也是一类高效的硫化矿浮选抑制剂,并且比聚丙烯酰胺类大分子化合物的原料更加绿色、环保、无毒,但是聚多羧酸类抑制剂的研究相对较少。Zhang 等人^[71]结合 DFT 方法(密度泛函理论方法)计算对比了不同药剂结构与矿物作用的结合能,并设计出了一种高效铅抑制剂 PMA-PDTC(结构如图 4 所示),将其应用于铜铅人工混合矿的分离中,可以获得铜品位 28.89% 的铜精矿以及铅品位 80.65% 的铅精矿。纯矿物浮选试验结果说明,PMA-PDTC 对方铅矿的抑制作用显著强于黄铜矿。

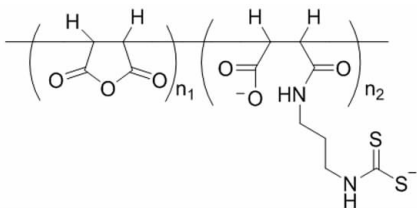


图 4 PMA-PDTC 化学结构

Fig. 4 Chemical structure of PMA-PDTC

齐丁丁等人^[72]发现,在铜铅分离中聚丙烯酸钠可以选择性地抑制方铅矿,而对黄铜矿影响甚微,并且可以在碱性条件下很好地实现铜铅分离,各项浮选指标与重铬酸钾的抑制剂接近,是一种良好的铜铅分离抑制剂,具有较好地应用前景。

从上可以看出,对于合成类大分子抑制剂的研究主要集中于聚丙烯酰胺类和聚多羧酸类聚合物。其中聚丙烯酰胺类抑制剂研究较早,对其抑制机理的研究也比较深入,并且在实验室条件下对黄铜矿、黄铁矿和方铅矿等硫化矿物均取得了较为理想的抑制效果,然而目前真正应用于实际生产的聚丙烯酰胺类大分子抑制剂却鲜见报道,仍需进一步研究其作用机理。而对聚多羧酸类抑制剂的研究更少,这可能与结构中羧基所起的作用紧密关联(有可能与脉石矿物作用),因此限制了其应用范围。

3 展望

国内外科研工作者对硫化矿浮选抑制剂的研发做了大量工作,并开发出了多种高效的有机大分子抑制剂。种类繁多的抑制剂大致可以分为两类:一类是硫化矿抑制剂,主要有淀粉、瓜尔胶及改性瓜尔胶、木质素磺酸钠以及聚丙烯酰胺等黄铁矿抑制剂,可用于铜硫矿石和锌硫矿石等中的黄铁矿的分离过程中;以及刺槐豆胶、海藻酸、腐殖酸、羧甲基多糖和聚丙烯酰胺等方铅矿抑制剂,可用于铜铅矿石和铅锌矿石等含铅矿物的浮选分离过程。另一类是滑石等脉石矿物抑制剂,如羧甲基纤维素、瓜尔胶和腐殖酸等。这些有机大分子类抑制剂可用于大部分多金属硫化矿的生产应用过程中,并在实际生产中取得了较好的效果。

但是在实际生产中仍存在诸多问题亟需解决,如对新型有机大分子类抑制剂的研究还不够深入;针对来源多元化的天然大分子化合物的研究也不够系统,尚难指导实际生产;虽合成类大分子具有结构可调控的优势,但研究仍有待加强,仍需进一步研究其在实际生产环境下,各因素间的相互作用,以更好的服务于实际生产。

本文认为硫化矿的有机大分子抑制剂的研发工作可集中以下几个方面开展:一是对天然大分子进行功能性改性,包括多糖、纤维素和瓜尔胶等天然化合物的改性及应用研究;二是合成类有机大分子抑制剂的精准设计及制备,如加强大分子种类扩展、结构精准设计以及大分子类抑制作用机制调控等方面的研究;三是用现代理论计算等方法寻找新型高效浮选抑制剂,开发出新型无毒高效的硫化矿抑制剂。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学(第三版)[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [2] 郑学晶,霍书浩. 天然高分子材料[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [3] 李桦,彭勇军,刘奇,等. 多糖在硫化矿物浮选中的应用及其作用机理[J]. 武汉化工学院学报,1998,2(12):39-43.
- [4] DONG AQ, XIE J, WANG WM, et al. A novel method for amino starch preparation and its adsorption for Cu(II) and Cr(VI)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1): 448-454.
- [5] 邹永强. 淀粉改性高效絮凝剂的合成与应用研究[D]. 西安:西北大学,2016.
- [6] 肖志刚,邵晨,杨柳,等. 淀粉改性方法的研究现状及进展[J]. 农产品加工,2020(3):81-84+88.
- [7] 赵凯强,杨超,王晨. 阳离子改性淀粉絮凝剂的研究进展[J]. 当代化工,2019,48(9):2162-2166.
- [8] 赵盼星,刘文刚,周晓彤,等. 淀粉类产品在矿物加工中的应用研究现状[J]. 矿产保护与利用,2020,40(4):152-156.
- [9] HAN G, WEN SM, WANG H, et al. Effect of starch on surface properties of pyrite and chalcopyrite and its response to flotation separation at low alkalinity[J]. Minerals Engineering, 2019, 143: 106015.
- [10] RATH S. SWAGAT, SAHOO HURSHIKESH. A review on the application of starch as depressant in iron ore flotation[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2020(4): 1-14.
- [11] ZHOU Y, ALBIJANIC BORIS, TADESSE BOGALE, et al. Flotation behavior of pyrite in sub-bituminous and meta-bituminous coals with starch depressant in a microflotation cell[J]. Fuel Processing Technology, 2019,187:1-15.
- [12] 路亮,曾红,张行荣,等. 天然瓜尔胶化合物在矿物加工中的应用进展[J]. 矿业研究与开发,2019,39(10):90-94.
- [13] BICAK O, EKMEKCI Z, BRADSHAW DJ, et al. Adsorption of guar gum and CMC on pyrite[J]. Minerals Engineering, 2007(20): 996-1002.
- [14] LASKOWSKI J. S, LIU Q, O'CONNOR C. T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, 84: 59-68.
- [15] 邱仙辉,孙传尧. 古尔胶和鞣酸添加方式对硫化矿浮选的影响[J]. 北京科技大学学报,2014,36(3):283-288.
- [16] TAN XIN, ZHU YANGGE, SUN CHUANYAO, et al. Adding cationic guar gum after collector: A novel investigation in flotation separation of galena from sphalerite[J]. Mineral Engineering, 2020, 157: 106542.
- [17] 郭蔚,彭金秀,冯博,等. 刺槐豆胶在铜硫分离中的抑制作用及机理分析[J]. 矿产保护与利用,2018(1):76-80.
- [18] 陈渊溢,杨思琦,汪惠惠,等. 胶类抑制剂对滑石的抑制行为及机理[J]. 非金属矿,2020,43(4):1-3.
- [19] 冯博,郭宇涛,王涛,等. 氧化剂在刺槐豆胶浮选分离方铅矿和闪锌矿中的作用及机理[J]. 中南大学学报(自然科学版),2020,51(1): 1-7.
- [20] A LÓPEZ VALDIVIESO, T CELEDÓN CERVANTES, S SONG, et al. Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector[J]. Minerals Engineering, 2004, 17: 1001-1006.
- [21] JAN DRZYMALA, JANUSZ KAPUSNIAK, PIOTR TOMASIK. Removal of lead minerals from copper industrial flotation concentrates by xanthate flotation in the presence of dextrin[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 65(1): 147-155.
- [22] BRAGA P. F. A, CHAVES A. P., LUZ A. B., et al. The use of dextrin in purification by flotation of molybdenite concentrates[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 127: 23-27.
- [23] 周济. 低温等离子体强化低阶煤反浮选脱硫技术研究[D]. 北京:中国矿业大学,2018.
- [24] 李国栋. 抑铅浮锌分离铅锌混合精矿的工艺及机理研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2014.
- [25] LIU DEZHI, ZHANG GUOFAN, CHEN YANFEI, et al. Investigations on the utilization of konjac glucomannan in the flotation separation of chalcopyrite from pyrite [J]. Minerals Engineering, 2020, 145: 106098.
- [26] CHEN XIONG, GU GUOHUA, CHEN ZHIXIANG. Seaweed glue as a novel polymer depressant for the selective separation of chalcopyrite and galena[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2019, 26(12): 1495-1503.
- [27] 邱仙辉,孙传尧,邱廷省. 鞣酸对方铅矿及黄铁矿的抑制作用[J]. 东北大学学报(自然科学版),2015,36(1):124-128.
- [28] 邱仙辉,于洋,张春菊. 有机抑制剂鞣酸对黄铜矿和方铅矿浮选的影响[J]. 有色金属工程,2016,6(6):62-66.
- [29] SRDJAN M. BULATOVIĆ. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice[M]. SBM Mineral Processing and Engineering Services LTD, 2015.
- [30] LIU RUNQING, SUN WEI, HU YUEHUA, et al. Effect of organic depressant lignosulfonate calcium on separation of chalcopyrite from pyrite [J]. Journal of Central South University of Technology, 2009, 16: 753-757.
- [31] SARQUIS P. E, MENENDEZ-AGUADO J. M, MAHAMUD M. M, et al. Tannins: the organic depressants alternative in selective flotation of sulfides[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 84: 723-726.
- [32] 龙良俊. 污泥腐殖酸特性及其改性后对重金属的吸附研究[D]. 重庆:重庆大学,2018.
- [33] STEVENSON F. J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions [J]. Soil Science, 1982, 135(2): 129-130.
- [34] LIU RUIZENG, QIN WENQING, JIAO FEN, et al. Flotation separation of chalcopyrite from galena by sodium humate and ammonium persulfate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(1): 265-271.
- [35] YUAN DUOWEI, XIE LEI, SHI XINGWEI, et al. Selective flotation separation of molybdenite and talc by humic substances[J]. Minerals Engineering, 2017, 117: 34-41.
- [36] WEI QIAN, DONG LIUYANG, JIAO FEN, et al. The synergistic depression of lime and sodium humate on the flotation separation of sphalerite from pyrite[J]. Minerals Engineering, 2021, 163: 106779.
- [37] 王晨飞,杨亮,崔萍. 羧甲基淀粉研究新进展[J]. 染整技术,2016,38(11):1-5.
- [38] VIŠIĆ KSENIJA, PUŠIĆ TANJA, ĆURLIN MIRJANA. Carboxymethyl cellulose and carboxymethyl starch as surface modifiers and greying inhibitors in washing of cotton fabrics [J]. Polymers, 2021, 13(7): 1174.
- [39] 张锁君. 羧甲基纤维素对抑制滑石浮选的作用机理[J]. 洛阳师范学院学报,2014(5):62-64.
- [40] 欧乐明,齐超. 非极性表面矿物滑石与辉钼矿浮选分离中的多糖抑制[J]. 金属矿山,2015(5):85-89.
- [41] SHORTRIDGE PG, HARRIS PJ, BRADSHAW DJ, et al. The effect of chemical composition and molecular weight of polysaccharide depressants on the flotation of talc [J]. International Journal of Mineral Pro-

- cessing, 2000, 3(59): 215–224.
- [42] 齐超, 欧乐明, 邱章伟, 等. 不同种 CMC 对两种非极性矿物表面的抑制作用[J]. 有色金属工程与科学, 2015, 6(6): 88–94.
- [43] 罗春华, 张秀品, 苏晓晖. 抑制剂 CMC 在青海某硫化铜镍矿浮选中的应用研究[J]. 2017, 7(1): 55–59.
- [44] 李长斌, 张国范, 刘洪江, 等. 铜离子对 CMC 浮选分离滑石和黄铁矿的影响[J]. 有色金属工程, 2020, 10(6): 65–69.
- [45] 白睿, 魏志聪, 彭蓉, 等. 铜铅硫化矿物浮选分离中铅抑制剂的研究进展[J]. 矿产保护与利用: 1–11 [2021–04–19]. <https://doi.org/10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.07.003>.
- [46] 孟书青, 黄炎珠, 何志权. CMC 在浮选分离铅锌矿中的作用[J]. 中南矿冶学院学报, 1981(4): 49–55.
- [47] 迟晓鹏, 王纪镇, 邓海波, 等. 铜铅分离新型铅抑制剂研究[J]. 金属矿山, 2013(11): 56–59.
- [48] 吉毅, 李宗石, 乔卫红. 瓜尔胶的化学改性[J]. 日用化学工业, 2005, 35(2): 111–114.
- [49] DAVID A. BEATTIE, LE HUYNH, GILLIAN B. KAGGWA, et al. Influence of adsorbed polysaccharides and polyacrylamides on talc flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 78(4): 238–349.
- [50] LUO TONGTONG, SUN LITIAN, CHEN YANNAN, et al. Synthesis and carboxymethyl guar gum depressant and its application in beneficiation[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2018, 43(3): 36–42.
- [51] 罗彤彤, 孙立田, 陈雁南, 等. 瓜尔胶选矿抑制剂环保型合成工艺研究[J]. 铜业工程, 2018(1): 48–50.
- [52] 范培强. 有机调整剂对蛇纹石与黄铁矿浮选行为影响的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- [53] AUDREY BEAUSSART, LUKE PARKINSON, AGNIESEZKA MIERCZYNSKAVASILEV, et al. Adsorption of modified dextrans on molybdenite: AFM imaging, contact angle, and flotation studies[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 368(1): 608–615.
- [54] MAGNUS NORGREN, HAKEN EDLUND. Lignin: Recent advances and emerging applications[J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2014, 19(5): 409–416.
- [55] 张保平, 郭美辰, 刘运, 等. 木质素及其衍生物在提取冶金中的研究进展[J]. 生物加工过程, 2018, 16(6): 80–87.
- [56] 张其东. 辉钼矿与滑石可浮性差异调控基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2016.
- [57] OUYANG XINPING, QIU XUEQIN, CHEN P. Physicochemical characterization of calcium lignosulfonate – a potentially useful water reducer [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 282: 489–497.
- [58] MU YUFAN, PENG YONGJUN, ROLF ANDERAS LAUTEN. Electrochemistry aspects of pyrite in the presence of potassium amyl xanthate and a lignosulfonate – based biopolymer depressant [J]. Electrochimica Acta, 2015, 174(1): 133–142.
- [59] MU YUFAN, PENG YONGJUN, ROLF A. LAUTEN. The depression of copper – activated pyrite in flotation by biopolymers with different compositions [J]. Minerals Engineering, 2016, 96–97: 113/122.
- [60] 刘润清. 利用工业废弃物合成选矿药剂及其在铜铅锌铁硫化矿浮选中的作用机制[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [61] PUGH R J. Macromolecular organic depressants in sulphide flotation— A review, 1. Principles, types and applications [J]. International Journal of Mineral Processing, 1989, 25(1–2): 101–130.
- [62] 梁爽, 路亮, 张行荣. 有机抑制剂在黄铁矿浮选中的研究进展 [J]. 中国矿业, 2020, 29(S2): 300–302+307.
- [63] MOODY G. The use of polyacrylamides in mineral processing [J]. Minerals Engineering, 1992, 5(3–5): 479–492.
- [64] AIMONE FM, BOOTH RB. Flotation of ores using addition polymers as depressants [J]. US, 1956.
- [65] BOULTON A, FORNASIERO D, RALSTON J. Selective depression of pyrite with polyacrylamide polymers [J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 61: 13–22.
- [66] HUANG PENG, WANG LEI, LIU QI. Depressant function of high molecular weight polyacrylamide in the xanthate flotation of chalcopyrite and galena [J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 128: 6–15.
- [67] ZHANG JIANFENG, HU YUEHUA, WANG DIANZUO, et al. Depressing effect of hydroxamic polyacrylamide on pyrite [J]. Journal of Central South University of Technology, 2004, 11(4): 380–384.
- [68] ZHANG XINGRONG, ZHU YANGGE, ZHENG GUIBING, et al. An investigation into the selective separation and adsorption mechanism of a macromolecular depressant in the galena – chalcopyrite system [J]. Minerals Engineering, 2019, 134: 291–299.
- [69] ZHANG XINGRONG, LU LIANG, ZENG HONG, et al. A macromolecular depressant for galena and its flotation behavior in the separation from molybdenite [J]. Minerals Engineering, 2020, 157: 106576.
- [70] ZHANG XINGRONG, LU LIANG, CAO YIJUN, et al. The flotation separation of molybdenite from chalcopyrite using a polymer depressant and insights to its adsorption mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 125137.
- [71] ZHANG XINGRONG, QIAN ZHIBO, ZHENG GUIBING, et al. The design of a macromolecular depressant for galena based on DFT studies and its application [J]. Minerals Engineering, 2017, 112: 50–56.
- [72] 齐丁丁, 李治华, 胡熙庚. 用聚丙烯酸钠分离黄铜矿和方铅矿 [J]. 矿冶工程, 1991(3): 32–34+38.

The Application of Organic Macromolecular Depressants in the Beneficiation of Polymetallic Sulfide Ores

XIONG Wei^{1,2,3}, ZHANG Xingrong^{1,2,3*}, LU Liang^{1,2,3}, ZHENG Yongxing⁴, WANG Yifan^{1,2,3}, ZHU Yangge^{1,2,3}

1. State Key Laboratory of Mineral Processing, BGRIMM Technology Group, Beijing 102628, China;

2. China – South Africa Joint Research Center on the Development and Utilization of Mineral Resources, BGRIMM Technology Group, Beijing 102628, China;

3. China – South Africa Belt and Road Joint Laboratory on Sustainable Exploration and Utilization of Mineral Resources, Beijing 102628, China;

4. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: In this paper, the application development of organic macromolecular depressants in the beneficiation of polymetallic sulfide ores was summarized from the natural polymers and synthetic polymers. The depressant mechanisms and its adsorption patterns on sulfide ores were introduced. Practical application cases were used to elaborate the application development of natural and synthetic macromolecule depressants. The future development trend of organic macromolecular depressants was also predicted by the overview of the current application status of macromolecular depressants.

Key words: macromolecular; depressants; polymetallic sulfide ore; floatation; separation; Cu – Pb separation; pyrite; talc

引用格式:熊伟,张行荣,路亮,郑永兴,王逸帆,朱阳戈. 有机大分子抑制剂在多金属硫化矿浮选分离中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 65 – 73.

Xiong W, Zhang XR, Lu L, Zheng YX, Wang YF, and Zhu YG. The application of organic macromolecular depressants in the beneficiation of polymetallic sulfide ores[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(2): 65 – 73.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn